万方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2020
Vol.41 No.5
第41卷 第5期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第5期
2020年5月15日

目 次

上海大气 $PM_{2.5}$ 来源解析对比:基于在线数据运用3种受体模型 …… 周敏(1997)
不同浓度臭氧对单颗粒气溶胶化学组成的影响 …… 吴梦曦,成春雷,黄渤,李梅,陈多宏(2006)
二次有机气溶胶壳对氯化钠核吸湿性的影响:基于单颗粒微观尺度 …… 张淑佳,徐亮,郭新梅,黄道,李卫军(2017)
城区与县区不同空气质量下碳组分污染特征对比分析 …… 李欣悦,张凯山,邓林俐,向锌鹏,武文琪,殷子渊(2026)
临沂市 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中元素分布特征及来源解析 …… 陆平,赵雪艳,殷宝辉,张楠,王歆华,余浩,杨文,王晓丽(2036)
西安市秋冬季市区与山区微生物气溶胶组成特征及来源 …… 谢雯文,路瑞,慕飞飞,戚玉珍,白文艳,李彦鹏(2044)
北京市典型餐饮企业大气污染物排放特征 …… 何万清,王天意,邵霞,聂磊,石爱军(2050)
基于随机森林模型的中国 $PM_{2.5}$ 浓度影响因素分析 …… 夏晓圣,陈菁菁,王佳佳,程先富(2057)
大气污染联合治理分区视角下的中国 $PM_{2.5}$ 关联关系时空变异特征分析 …… 杨文涛,黄慧坤,魏东升,赵斌,彭焕华(2066)
基于地-空观测数据的粤港澳大湾区大气污染调查及时空演变特征 …… 王耀庭,梁加成,郑祚芳,李青春,李威,窦有俊(2075)
龙子祠泉域岩溶地下水水化学特征及成因 …… 唐春雷,郑秀清,梁永平(2087)
三峡水库总磷时空变化特征及滞留效应分析 …… 唐小娅,童思陈,黄国鲜,许光祥,李丹(2096)
三峡水库汛后蓄水期典型支流溶解氧与叶绿素a垂向分布特征 …… 杨凡,纪道斌,王丽婧,李虹,李莹杰(2107)
汉丰湖正式运行年水体营养盐分布特征 …… 付适,倪九派,何丙辉,李天阳,唐毅,钱田,向可翠(2116)
白洋淀水体富营养化和沉积物污染时空变化特征 …… 刘鑫,史斌,孟晶,周云桥,可欣,王铁宇(2127)
新安江水库悬浮颗粒物时空分布、沉降通量及其营养盐效应 …… 史鹏程,朱广伟,杨文斌,许海,朱梦圆,刘明亮,虞左明,吴志旭,郑文婷,王裕成,笪文怡,胡林娜(2137)
不同水文情景下高邮湖、南四湖和东平湖有色可溶性有机物的生物可利用性特征 …… 张柳青,石玉,李元鹏,郭燕妮,周蕾,周永强,张运林,杨艳(2149)
水源水库藻类功能群落演替特征及水质评价 …… 李衍庆,黄廷林,张海涵,温成成,杨尚业,林子深,高欣(2158)
人工强制混合对金盆水库水体藻类群落结构时空演替的影响 …… 王晨旭,黄廷林,李楠,齐允之,徐金兰,司凡,张晗,路林超(2166)
雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体好氧反硝化菌群落空间分布特征及驱动因素 …… 周石磊,孙悦,岳哿丞,张航,王周强,刘世崇,彭瑞哲,苑世超,李再兴,崔建升(2177)
分层型水库水体好氧不产氧光合细菌时空演替特征 …… 张海涵,王燕,黄廷林,王晨旭,路林超,司凡,李楠,刘凯文,闫苗苗,苗雨甜(2188)
大型通江湖泊有色可溶性有机物对不同水文情景的响应 …… 郭燕妮,李元鹏,石玉,张柳青,周蕾,周永强,张运林,韩龙飞(2198)
秦岭北麓河流夏季有色溶解有机物分布特征及影响因素 …… 林子深,黄廷林,杨尚业,温成成,李衍庆,周石磊,宋选社(2210)
长江下游支流水体中多环芳烃的分布及生态风险评估 …… 贾天琪,雷荣荣,武小琳,倪涛涛,孙树睿,郭伟,刘文彬(2221)
太湖水体中 NSAIDs 的时空分布规律和生态风险评价 …… 廉杰,李祎飞,王晓暄,叶彬,邹华,史红星(2229)
8种典型 PhACs 在水中的赋存、生态风险及其对大型溞的影响 …… 徐鑫磊,刘建超,陆光华(2239)
我国南方桉树人工林区水库沉积物污染物的分布特征及迁移规律 …… 朱雅,李一平,罗凡,李荣辉,黄列,程一鑫,蒋裕丰(2247)
基于连续监测的城市内河返黑返臭机制初探:以南宁市二坑溪为例 …… 李永新,王威,何妹,申泰铭(2257)
城郊流域源汇景观格局与水体抗生素的关系 …… 李敏,唐剑锋,陈利顶,赵方凯,冯青郁,杨磊(2264)
城市雨水径流中溶解性有机物的分子化学多样性 …… 聂云汉,陈浩,李磊,朱弈,赵昕,贾其隆,徐慧婷,叶建锋(2272)
方解石/氯磷灰石混合物添加对水体内源磷迁移转化的调控效应和机制 …… 柏晓云,林建伟,詹艳慧,常明玥,吴俊麟,辛慧敏,黄良君(2281)
不同环境条件下水铁矿和针铁矿纳米颗粒稳定性 …… 王智巧,马杰,陈雅丽,翁莉萍,顾亚陶,李永涛(2292)
向日葵秸秆生物炭强化Fe(Ⅲ)/$S_2O_8^{2-}$ 体系降解苯甲酸 …… 孙鹏,张凯凯,张玉,张延荣(2301)
非活化单过硫酸盐降解柳氮磺胺吡啶:动力学及机制 …… 丁曦,张学维,周润生,宋哲,严佳颖,周磊,修光利(2310)
贵州某规模化养猪场废水中抗生素的污染特征及去除效果 …… 杨钊,李江,向福亮,李彦澄,马凯,谢锋(2320)
新型填料 A/O 生物滤池处理低碳氮比农村污水脱氮 …… 赵远哲,杨永哲,王海燕,储昭升,常洋,董伟羊,闫国凯,王欢,李丛宇(2329)
贫营养好氧反硝化菌株的脱氮特性及氮/碳平衡分析 …… 文刚,王彤,黄廷林,万琪琪,曹瑞华,寇莉青,杨尚业(2339)
连续流 SNAD 工艺处理猪场沼液启动过程中微生物种群演变及脱氮性能 …… 秦嘉伟,信欣,鲁航,张萍萍,王露蓉,邹长武,郭俊元(2349)
不同培养条件厌氧氨氧化颗粒污泥性质及微生物群落结构差异 …… 姜滢,郭萌蕾,谢军祥,常尧枫,谢嘉玮,陈重军,沈耀良(2358)
反硝化除磷耦合部分亚硝化-厌氧氨氧化一体式工艺的启动 …… 陈亚,印雯,张星星,张钰,宋吟玲,吴鹏,徐乐中(2367)
土壤环境承载力评价体系构建与应用 …… 李笑诺,丁寿康,陈卫平,王夏晖,吕斯丹,刘睿(2373)
磁性生物炭的合成及对土壤重金属污染的钝化效果 …… 王俊楠,程珊珊,展文豪,任强,马晓宇,王洋洋(2381)
还原增溶强化 EGTA 淋洗修复重金属污染土壤 …… 张金永,朱玉婷,王明新,韩莹,葛嘉琦(2390)
不同价态铬和土壤理化性质对大麦根系毒性阈值的影响 …… 付平南,贡晓飞,罗丽韵,王琪,李花粉(2398)
生物炭施用对紫色土旱坡地土壤氮流失形态及通量的影响 …… 王舒,王子芳,龙翼,严冬春,慈恩,徐国鑫,李娇,高明(2406)
长期撂荒恢复土壤团聚体组成与有机碳分布关系 …… 王兴,钟泽坤,张欣怡,吴少君,卢绪巧,杨改河,任成杰,韩新辉(2416)
施用生物炭对塿土土壤微生物代谢养分限制和碳利用效率的影响 …… 王强,耿增超,许晨阳,郭靖宇,李倩倩,刘莉丽,赵汉红,杜旭光(2425)
间种高粱及施用大颗粒尿素对茶园 N_2O 排放的影响 …… 张珂彬,刘新亮,康曼,王毅,沈健林,李勇(2434)
缙云山森林植被类型对土壤产 N_2O 相关功能微生物的影响 …… 王蓥燕,王富华,罗东海,吕盛,王子芳,高明(2445)
咸水滴灌对棉田土壤 N_2O 排放和反硝化细菌群落结构的影响 …… 郭慧楠,马丽娟,黄志杰,李美琪,侯振安,闵伟(2455)
有机质提升对酸性红壤氮循环功能基因及功能微生物的影响 …… 储成,吴赵越,黄欠如,韩成,钟文辉(2468)
模拟酸雨对毛竹阔叶林过渡带土壤真菌结构及其多样性的影响 …… 王楠,潘小承,王传宽,白尚斌(2476)
海洋沉积物中细菌 DNA 和 RNA 水平群落差异 …… 李明月,杨雨虹,米铁柱,贺惠,甄毓(2485)
2003~2013年中国湿地变化的空间格局与关联性 …… 周婷,马姣娇,徐颂军(2496)
《环境科学》征订启事(2086) 《环境科学》征稿简则(2187) 信息(2209,2263,2309)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第5期 2020年5月
Vol.41, No.5 May, 2020

龙子祠泉域岩溶地下水水化学特征及成因

唐春雷[1,2], 郑秀清[1*], 梁永平[2]
(1. 太原理工大学水利科学与工程学院, 太原 030024; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 国土资源部、广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 龙子祠岩溶水是临汾市工农业生产和城市水源地. 查明污染特征及成因,对合理开发利用岩溶地下水资源与泉域生态保护具有重要的意义. 本研究以龙子祠泉域岩溶地下水系统为研究对象,通过样品采集与同位素分析,综合运用水化学(Durov图、离子比例、Gibbs图、硫同位素和氢氧同位素)方法分析地下水水化学特征. 揭示了龙子祠泉水的水文地球化学特征和环境同位素特征. 龙子祠泉域岩溶地下水水化学场从深埋滞留区到补给区到径流、排泄区具有明显的分带性. 龙子祠岩溶地下水主要为 $SO_4 \cdot HCO_3$-Ca 和 $SO_4 \cdot HCO_3$-Ca·Mg 型水, SO_4^{2-} 值为 61.6 ~ 1 503 mg·L^{-1}, 均值为 481.4 mg·L^{-1}, SO_4^{2-} 超标比例为 70.3%. 其 SO_4^{2-} 主要来源于石膏的溶解和煤系地层 FeS_2 氧化,其中龙子祠泉水中 SO_4^{2-} 源于 FeS_2 氧化的比例为 20.2%. 依据氢氧、硫同位素得出 70% 的岩溶地下水不同程度的受到煤矿酸性水的污染. 利用 Phreeqc 软件模拟得出:研究区水化学特征主要受白云石、岩盐和石膏的溶解作用与去白云石化作用.

关键词: 水化学特征; 硫酸根来源; 水文地球化学模拟; 稳定同位素; Durov 图; Gibbs 图
中图分类号: X523 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)05-2087-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201910078

Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Ground Karst Water Systems in the Longzici Spring Catchment

TANG Chun-lei[1,2], ZHENG Xiu-qing[1*], LIANG Yong-ping[2]
(1. College of Water Conservancy Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources and Guangxi Zhuang Autonomous Region, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

Abstract: The water of the Longzici Spring catchment is the source of industrial, agricultural, and urban domestic water in Linfen City, Shanxi Province. It is of great significance to identify the sources and influencing factors of karst water resources for their development and utilization, and the protection of the ecological environment. Taking the karst groundwater in the Longzici Spring Area as the research object, systematic sample collection and isotope analysis were carried out. Hydrochemistry methods (Durov diagram, ion ratio system, Gibbs diagram, hydrogen and oxygen isotopes, and sulfur isotopes) were used to analyze the hydrochemical characteristics of groundwater. The hydrogeochemical and environmental isotopic characteristics of Longzici Spring water are revealed. The hydrochemical field of karst groundwater in the Longzici Spring domain has obvious zonation, from the deep buried detention area to the supply area to the runoff and discharge area. The hydrochemical types of karst groundwater detention area are SO_4-Ca and SO_4-Ca·Mg, with total dissolved solids (TDS) of 960.5-2340 mg·L^{-1}; the supply area is HCO_3-Ca · Mg and $HCO_3 \cdot SO_4$-Ca·Mg, with TDS of 340.5-562 mg·L^{-1}; and the runoff and discharge areas are $SO_4 \cdot HCO_3$-Ca·Mg·Na, $SO_4 \cdot HCO_3$-Ca, and $SO_4 \cdot HCO_3$-Ca·Mg, with TDS of 494.0-1 168.5 mg·L^{-1}. The karst groundwater is mainly $SO_4 \cdot HCO_3$-Ca and $SO_4 \cdot HCO_3$-Ca·Mg type water. The content range of sulfate ions is 61.6-1 503 mg·L^{-1}, with an average of 481.4 mg·L^{-1}. A total of 70.3% of the karst groundwater SO_4^{2-} samples exceed the standard. The sulfate ions in karst groundwater mainly come from the dissolution of gypsum in the Ordovician aquifer and the oxidation of pyrite in a coal aquifer. The ratio of sulfate ions in the Longzici Spring catchment that come from pyrite oxidation in water is 20.2%. According to the analysis of hydrogen, oxygen and sulfur isotopes, 70% of karst groundwater is polluted by the acid water of coal mines to different degrees. Using the software PHREEQC, it is concluded that the hydrochemical characteristics of the study area are mainly affected by dissolution and dedolomitization, rock salt, and gypsum.

Key words: hydrochemical characteristics; source of sulfate; hydrogeochemical simulation; stable isotope; Durov map; Gibbs map

查明地下水水质时空分布规律、形成作用和影响因素始终是 WRI 研究的主干学科——水文地球化学的基本任务[1]. 水文地球化学特征可以揭示区域地下水的循环规律和水动力条件,了解地下水的水质情况及其分布特征,可以指导区域地下水资源的可持续开发利用和综合管理[2]. 岩溶水文地球化学属于低温低压地球化学的范畴. 它既要研究岩溶系统的地球化学背景条件,也要研究岩溶发育特征、岩溶水质特征和其形成、变化的机制[3]. 目前,国内外学者在进行岩溶水水文地球化学的研究中常采用的方法有水化学类型法[4,5]、饱和指数法[6]和离子

收稿日期: 2019-10-12; **修订日期**: 2019-12-15
基金项目: 国家自然科学基金项目(41672253); 中国地质调查项目(DD20190334)
作者简介: 唐春雷(1984 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为岩溶水文地球化学和岩溶生态环境修复, E-mail: tangchunlei@karst.ac.cn
* 通信作者, E-mail: zhengxiuqing@tyut.edu.cn

比值法[7,8]等. 近年来,同位素分析方法[9,10]、统计学方法[11]和水文地球化学模拟[12,13]也逐渐应用于该领域.

20 世纪八九十年代,我国水文地质学者对龙子祠泉域的水文地质条件,泉域的边界、范围,泉流量动态特征进行了深入的研究[14,15]. 近年来,在人类活动(煤矿开采)和气候变化的双重影响下岩溶水资源要素发生改变,自然平衡被打破,岩溶水系统的水动力特征、水化学特征等都发生了很大改变,引起了有关学者的关注. 如高波[16]通过利用水化学组分与硫同位素分析岩溶地下水污染特征. 但未见岩溶地下水水化学环境结合水-岩相互作用模拟的报道. 龙子祠岩溶水是山西省临汾市工农业生产和城市水源地,研究其水化学和同位素环境特征,查明污染特征及成因,对合理开发利用岩溶地下水资源与生态保护具有重要的意义.

1 研究区概况

龙子祠泉域属于汾河水系,位于山西省临汾市. 东经 110°45′ ~ 111°30′,北纬 35°40′ ~ 36°40′,流域面积2 250 km^2(图 1). 地貌属于构造剥蚀、溶蚀中低山区. 区内沟谷纵横,构造上泉域跨越鄂尔多斯台坳和山西断隆两个二级构造单元,西侧为紫荆山断裂带,东侧为汾渭地堑. 龙子祠泉域的地质结构是一个南、北两侧仰起,中部下坳的结构特征. 北部为龙子祠向斜,东西两侧碳酸盐岩出露地表,中部为石炭二叠煤系地层,地形上构成向斜山,沿向斜轴发育成汾河及昕水河的地表分水岭;南部整体表现为向北或北东倾斜的地下构造. 受这种构造格局的控制,地下水总体由北西、南西向中东部运移. 岩溶地下水接受碳酸盐岩裸露区降水入渗的补给和上游碎屑岩区河谷松散层孔隙地下水进入碳酸盐岩河段的潜流渗漏补给[17]. 依据监测资料,龙子祠泉水的总硬度与硫酸根离子一直处于超标状态.

2 材料与方法

于 2013 年 11 ~ 12 月取样 37 组,其中岩溶地下水 28 组,其他类型水 9 组. 水样测试的常量指标:水温、pH、电导率、Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^+、Na^+、Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、NO_3^- 和 CO_3^- 等,微量指标 Sr^{2+} 和 F^- 等. 温度、pH、TDS 和 ORP 等指标直接通过现场 WTW 水质参数仪测试获得. Ca^{2+} 和 HCO_3^- 由德国默克测试盒现场滴定,测量精度分别为 1 $mg \cdot L^{-1}$ 和 0.1 $mmol \cdot L^{-1}$. $^2H/^{18}O$ 同位素通过高温热转换元素-同位素比值质谱法测定,精度分别为 ± 0.3‰ 和 ± 0.16‰. 硫同位素样品 2013 年 11 ~ 12 月取水样 37 组,2019 年 9 月取水样 28 组,石膏样品 4 组. $\delta^{34}S$ 同位素采用热电离质谱(TIMS)方法测定,精度为 ± 1‰. 绘制 Durov 图使用 Aquachem 软件;计算矿物饱和指数使用 Phreeqc 水化学模拟软件;绘制岩溶地下水离子比例图、Gibbs 图及同位素分析图使用 Origin 软件.

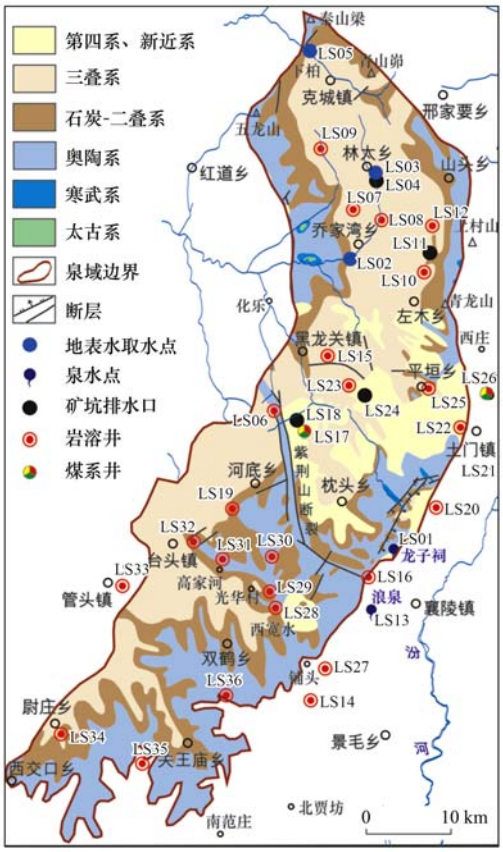

图 1 龙子祠泉域水文地质示意

Fig. 1 Hydrogeological map of the Longzici Spring catchment

3 结果与讨论

3.1 水化学特征

岩溶地下水化学特征不但受到区域内的地质构造条件和水动力条件等因素的控制,同时还受人类活动的影响. 而岩溶地下水的水化学特征能很好地保存和反演这些复杂的信息[18~20]. 因此,水文地球化学是研究复杂的岩溶水系统的有效方法. 据本次工作所取得的岩溶地下水、煤矿排水、地表水和裂隙井水样分析结果,得出岩溶水(泉)的 pH 值 7.2 ~ 8.20,均值为 7.67. 钙离子 11.5 ~ 529 $mg \cdot L^{-1}$,均值为 175.8 $mg \cdot L^{-1}$. 镁离子 18.7 ~ 102 $mg \cdot L^{-1}$,均值为 46.3 $mg \cdot L^{-1}$. $K^+ + Na^+$ 离子 5.93 ~ 164.5 $mg \cdot L^{-1}$,均值为 46.9 $mg \cdot L^{-1}$. 硫酸根离子 61.6 ~ 1 503 $mg \cdot L^{-1}$,均值为 527.7 $mg \cdot L^{-1}$. 岩溶水(泉)总体特征表现为高钙镁、高硫酸根. 煤矿排水、地表水、碎屑岩裂隙井水样的 pH 值 3.8 ~ 8.58,均值为

7.64. 钙离子 19.2 ~ 398 mg·L^{-1}，均值为 126.5 mg·L^{-1}. 镁离子 12.5 ~ 69.2 mg·L^{-1}，均值为 39.9 mg·L^{-1}. $K^+ + Na^+$ 离子 86.4 ~ 601.0 mg·L^{-1}，均值为 199.8 mg·L^{-1}. 硫酸根离子 73.7 ~ 1 559 mg·L^{-1}，均值为 527.7 mg·L^{-1}. 煤矿排水、地表水、碎屑岩裂隙井水总体特征表现为高钙镁、高钾钠，阴离子高硫酸根（表 1 和图 2）.

按照舒卡列夫分类法，岩溶地下水主要类型是 SO_4-Ca、SO_4-Ca·Mg、SO_4·HCO_3-Ca、HCO_3-Ca·Mg、HCO_3·SO_4-Ca·Mg、SO_4·HCO_3-Ca·Mg·Na、SO_4·HCO_3-Ca和 SO_4·HCO_3-Ca Mg 型（表 1）. SO_4-Ca 与 SO_4-Ca·Mg 型岩溶地下水主要分布在研究区西部边界的滞留区，TDS 为 960.5 ~ 2 340 mg·L^{-1}，均值为1 739.8 mg·L^{-1}；HCO_3-Ca·Mg 与 HCO_3·SO_4-Ca·Mg型主要分布在研究区东南、东北裸露灰岩补给

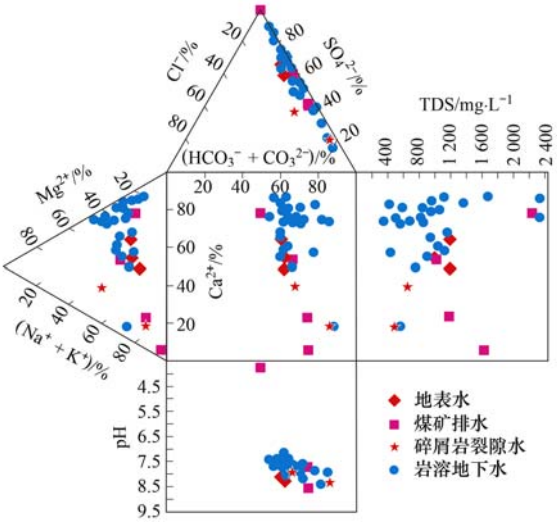

图 2　岩溶地下水的 Durov 图

Fig. 2　Durov diagram of ionic concentration in karst groundwater

表 1　岩溶地下水水化学特征

Table 1　Hydrochemical characteristics of karst groundwater

编号	水点类型	水温/℃	pH	Ca^{2+} /mg·L^{-1}	Mg^{2+} /mg·L^{-1}	K^+ /mg·L^{-1}	Na^+ /mg·L^{-1}	Cl^- /mg·L^{-1}	SO_4^{2-} /mg·L^{-1}	HCO_3^- /mg·L^{-1}	水化学类型
LS01	岩溶泉水	16.1	8.03	154	62.3	1.48	16.8	16.5	443	256	SO_4·HCO_3-Ca·Mg
LS02	地表水	10.8	8.28	144	43.6	5.6	132	52.2	468	335	SO_4·HCO_3-Ca·Na
LS03	矿坑排水	11.7	8.58	20.6	12.5	5.02	596	49.6	542	934	HCO_3·SO_4-Na
LS04	地表水	11.8	8.09	149	37.4	3.22	182	49.6	530	352	SO_4·HCO_3-Na·Ca
LS05	地表水	11.7	8.12	175	43.6	3.2	93.1	40	517	280	SO_4·HCO_3-Ca·Na
LS06	岩溶井水	19.6	7.67	529	77.9	1.98	44.1	13.1	1478	300	SO_4-Ca
LS07	岩溶井水	15.6	7.72	127	35.4	1.17	9.64	7.66	260	265	SO_4·HCO_3-Ca·Mg
LS08	岩溶井水	15.5	7.52	279	31.2	2.24	26.2	23	571	326	SO_4·HCO_3-Ca
LS09	岩溶井水	16	7.51	304	70.9	4.14	14.8	23.4	770	302	SO_4-Ca·Mg
LS10	岩溶井水	17.7	7.56	148	64.3	2.16	105	11.5	617	280	SO_4·HCO_3-Ca·Mg·Na
LS11	矿坑排水	12.8	7.74	61.5	28.9	5.16	301	33.5	387	636	HCO_3·SO_4-Na
LS12	岩溶井水	17.7	7.47	452	102	3.16	100	15.3	1503	228	SO_4-Ca
LS13	岩溶泉水	19.9	7.62	121	48.8	1.34	106	39.2	424	244	SO_4·HCO_3-Ca·Na·Mg
LS14	岩溶井水	16.4	7.66	86.9	32.6	1.29	104	11.5	345	244	SO_4·HCO_3-Na·Ca
LS15	岩溶井水	16.4	7.54	211	49.2	1.41	92.4	25.8	617	279	SO_4·HCO_3-Ca
LS16	岩溶井水	16.4	7.62	92.2	36.8	1.14	13.8	9.57	193	234	SO_4·HCO_3-Ca·Mg
LS17	裂隙水	16.4	8.36	19.2	13.5	1.18	152	12.4	73.7	390	HCO_3-Na
LS18	矿坑排水	21	7.83	130	57.8	3.46	122	18.2	488	367	SO_4·HCO_3-Ca·Na·Mg
LS19	岩溶井水	18.6	7.45	220	55	1.4	24	15.3	579	259	SO_4·HCO_3-Ca·Mg
LS20	岩溶井水	18.6	8	11.5	29.8	0.52	164	16.3	67.8	480	HCO_3-Na
LS21	岩溶井水	16.2	7.67	132	52.2	1.53	22	24.9	311	273	SO_4·HCO_3-Ca·Mg
LS22	岩溶井水	18.9	7.2	159	56.4	2.04	31.1	35.9	420	267	SO_4·HCO_3-Ca·Mg
LS23	岩溶井水	18.4	7.4	154	62.5	2.64	97	9.57	560	298	SO_4·HCO_3-Ca·Mg·Na
LS24	矿坑排水	10.9	3.8	398	69.2	3.14	83.3	15.3	1 559	0	SO_4-Ca
LS25	岩溶井水	16.3	7.88	71.9	18.7	0.42	57.1	9.58	135	269	HCO_3·SO_4-Ca·Na
LS26	岩裂隙水	15.5	8	41.1	53	0.56	106	54.9	185	319	HCO_3·SO_4-Na·Mg
LS27	裂隙水	15.3	7.93	103	24.9	1.66	22.2	21.8	185	213	SO_4·HCO_3-Ca·Mg
LS28	岩溶井水	15.3	7.86	103	40.5	1.32	19.6	20	209	269	SO_4·HCO_3-Ca·Mg
LS29	岩溶井水	16.8	7.66	180	49.9	1.61	13.4	9.58	468	252	SO_4·HCO_3-Ca·Mg
LS30	岩溶井水	17.2	7.65	154	53	1.43	71.2	12.2	554	219	SO_4-Ca·Mg
LS31	岩溶井水	18.1	7.63	190	43.6	1.38	28.8	14.8	480	267	SO_4·HCO_3-Ca·Mg
LS32	岩溶井水	15.9	7.47	411	43.6	2.16	36.7	28.7	1 022	265	SO_4-Ca
LS33	岩溶井水	13.1	7.72	226	40.5	1.72	15.8	12.2	554	245	SO_4·HCO_3-Ca
LS34	岩溶井水	13.7	7.86	103	24.9	1.06	5.76	6.09	135	263	HCO_3·SO_4-Ca·Mg
LS35	岩溶井水	15.9	7.97	71.9	31.2	3.94	8.63	11.3	61.6	306	SO_4·HCO_3-Ca·Mg
LS36	岩溶井水	10.9	8.2	61.7	24.9	4.46	7.23	6.09	135	161	SO_4·HCO_3-Ca·Mg
LS37	岩溶泉水	9.3	8.27	66.8	34.3	1.5	4.43	6.97	86.2	248	SO_4·HCO_3-Ca·Na

区，TDS 为 340.5 ~ 562 mg·L^{-1}，均值为 412.4 mg·L^{-1}；SO_4·HCO_3-Ca·Mg·Na、SO_4·HCO_3-Ca 和 SO_4·HCO_3-Ca Mg 型岩溶地下水主要分布在研究的径流与排泄区，TDS 为 494.0 ~ 1 168.5 mg·L^{-1}，均值为 856.0 mg·L^{-1}；地下水类型含有 Na^+ 主要因为生活污水的渗漏补给. 地表水是 SO_4·HCO_3-Na·Ca 型. 煤矿排水是 SO_4-Ca、HCO_3·SO_4-Na 和 HCO_3·SO_4-Na. 其中 SO_4-Ca 型为酸性煤矿水. HCO_3·SO_4-Na 和 HCO_3·SO_4-Na 型为酸性煤矿水与矿区生活污水混合水. 地表水水化学与煤矿排水水化学类型相一致，说明在枯水季节地表水主要为酸性煤矿水与矿区生活污水. 碎屑岩裂隙井水化学类型是 HCO_3-Na 与 HCO_3·SO_4-Na·Mg 型. 碎屑岩产流也是地表水补给来源之一.

综上所述龙子祠岩溶地下水主要为 SO_4·HCO_3-Ca 和 SO_4·HCO_3-Ca Mg 型水，其中 SO_4^{2-} 为 61.6 ~ 1 503 mg·L^{-1}，均值为 481.4 mg·L^{-1}. 所取岩溶地下水样品中 SO_4^{2-} 超标比例为 70.3%.

3.2 地下水离子比例分析

Gibbs 图是宏观地反映水中主要离子的控制因素的一种分析方法，一般将主要的控制因素分为蒸发和结晶作用、岩石风化作用和降水作用这 3 种[21,22]. 通常碳酸盐岩在 CO_2 和 H_2O 的参与下容易发生岩溶作用，研究区岩溶地下水 Ca^{2+} 值为 61.7 ~529.0 mg·L^{-1}，均值为 181.9 mg·L^{-1}. Mg^{2+} 值为 18.7 ~ 102 mg·L^{-1}，均值为 46.3 mg·L^{-1}. HCO_3 值为 161.0 ~480.0 mg·L^{-1}. 如图 3 所示，龙子祠补给和径流排泄区岩溶地下水主要受控于碳酸盐岩风化作用，埋藏滞留区岩溶地下水主要受控于蒸发/结晶作用. 岩溶地下水化学组分主要受白云石 [$CaMg(CO_3)_2$]、方解石 ($CaCO_3$) 和石膏 ($CaSO_4$·$2H_2O$) 等矿物影响. 图 4 显示 SO_4^{2+} + Cl^- 与 HCO_3^- 关系，点位于 1∶1 直线上侧为碳酸盐岩的溶解；点位于 1∶1 直线下侧伴随有蒸发岩（石膏和 NaCl 等）溶解. 由图 4 可见龙子祠泉域岩溶地下水以碳酸盐岩的溶解为主，同时伴随有蒸发岩（石膏和 NaCl 等）的溶解. 图 5 显示 SO_4^{2+} + HCO_3^- 与 Ca^{2+} + Mg^{2+} 关系，岩溶地下水样品近似呈直线分布并偏离至 1∶1 线以下，表明有煤矿排水，地表水的混入. 图 6 显示 Na^+ + K^+ − Cl^- 与 Ca^{2+} + Mg^{2+} − SO_4^{2+} − HCO_3^- 关系，径流区部分点位于阳离子交换线附近，说明地下水水化学形成除方解石（文石）、白云石和石膏的溶解，还有阳离子交换作用. 图 7 显示 Ca^{2+}/Na^+ 与 HCO_3^-/Na^+ 关系，揭示地下水循环过程中不同物质（蒸发岩、硅酸盐岩、降水和碳酸盐岩）来源的影响. 此图说明龙子祠泉域大部分岩溶地下水主要为降水与碳酸盐岩相互作用. 点 LS27 主要受降水与硅酸盐岩相互作用影响，应是碎屑岩裂隙水.

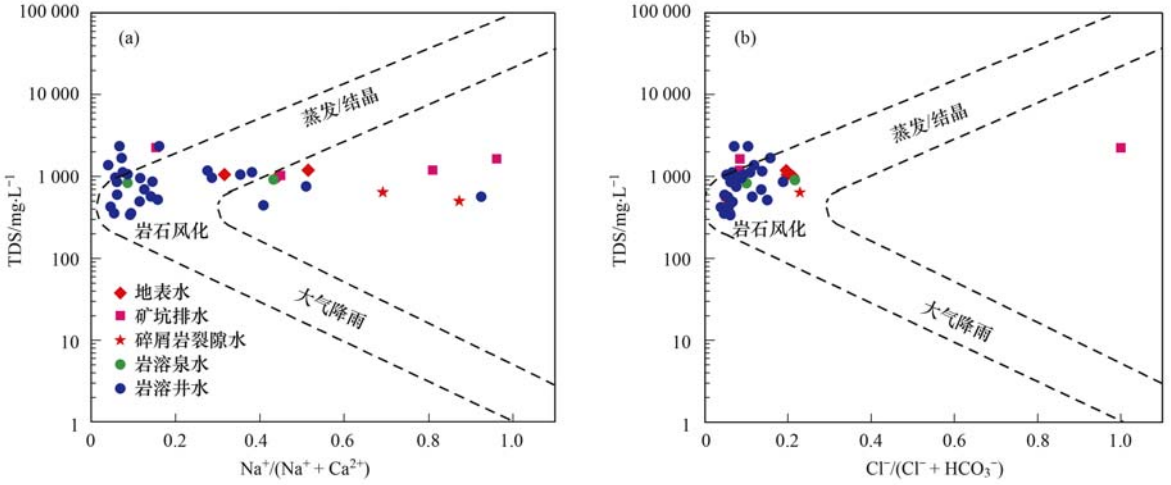

图 3 地下水、矿坑排水和地表水 Gibbs 图

Fig. 3 Gibbs diagram of groundwater, mine drainage, and surface water

在岩溶地下水循环过程中，Sr^{2+} 随水岩作用的时间和径流途径增加，而 Ca^{2+} 受制于溶解平衡，岩溶水 Sr^{2+}/Ca^{2+} 值越大，说明其水岩作用的时间和径流途径越长[23,24]. 如图 8 所示，岩溶水从补给区（LS16、LS35、LS25、LS34、LS14、LS36、LS28、LS27、LS20、LS13 和 LS07）到径流、排泄区（LS15、LS10、LS21、LS30、LS22、LS31、LS08、LS29、LS19、LS23、LS01、LS33 和 LS09）Sr^{2+} 浓度随着径流途径增加. 滞留区（LS12、LS32 和 LS06）最高，其原因是水岩作用的时间较长. TDS 是反映水质的综合指标. 研究区岩溶水 TDS 值 340.6 ~ 2 340 mg·L^{-1}，均值为 918.8 mg·L^{-1}. 其表现为：补给区 < 径流、排泄区 < 滞留区. 如图 9 所示 TDS 与硫酸根相关系数为 0.99，说明硫酸根是影响水质的综合指标的主因. 而区域岩

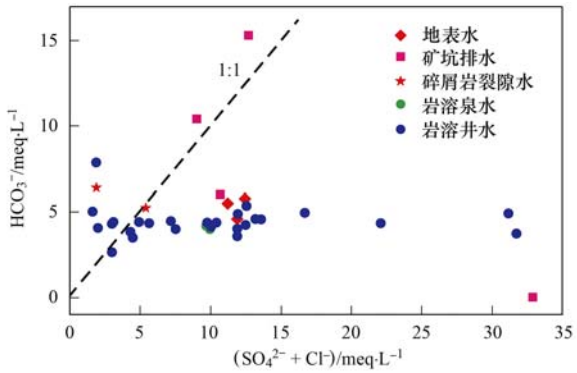

图 4　$SO_4^{2-}+Cl^-$ 与 HCO_3^- 关系

Fig. 4　Relationships between $SO_4^{2-}+Cl^-$ vs. HCO_3^-

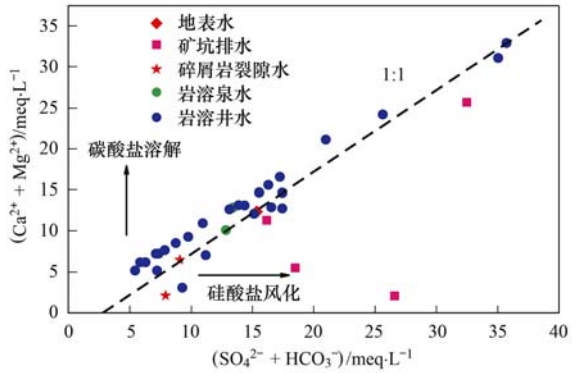

图 5　$SO_4^{2+}+HCO_3^-$ 与 $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ 关系

Fig. 5　Relationships between $SO_4^{2+}+HCO_3^-$ vs. $Ca^{2+}+Mg^{2+}$

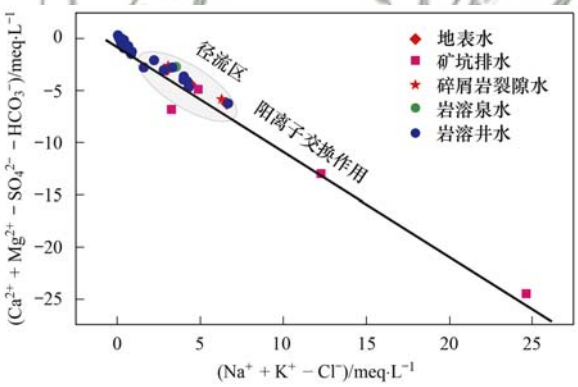

图 6　$Na^++K^+-Cl^-$ 与 $Ca^{2+}+Mg^{2+}-SO_4^{2+}-HCO_3^-$ 关系

Fig. 6　Relationships between $Na^++K^+-Cl^-$ vs. $Ca^{2+}+Mg^{2+}-SO_4^{2-}-HCO_3^-$

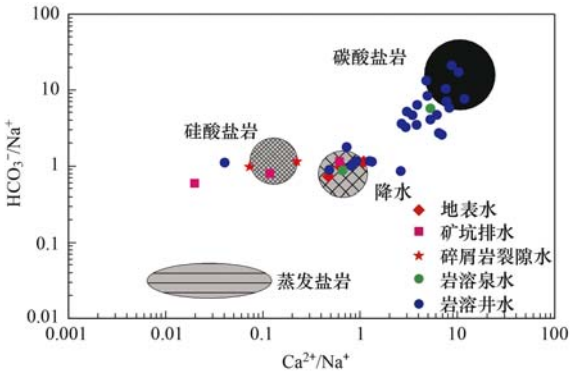

图 7　Ca^{2+}/Na^+ 与 HCO_3^-/Na^+ 关系

Fig. 7　Relationships between Ca^{2+}/Na^+ vs. HCO_3^-/Na^+

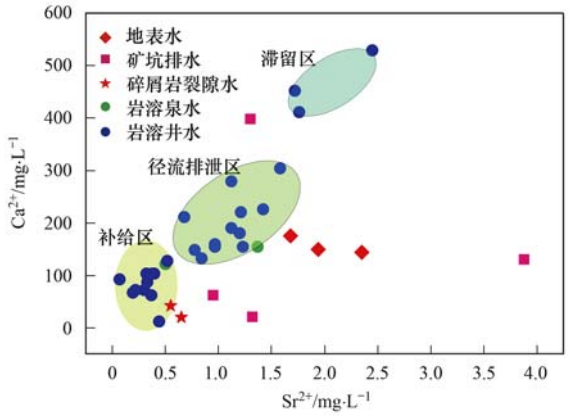

图 8　龙子祠岩溶地下水 Sr^{2+} 与 Ca^{2+} 的关系

Fig. 8　Relationships between Sr^{2+} vs. Ca^{2+} for karst groundwater in the Longzici Spring catchment

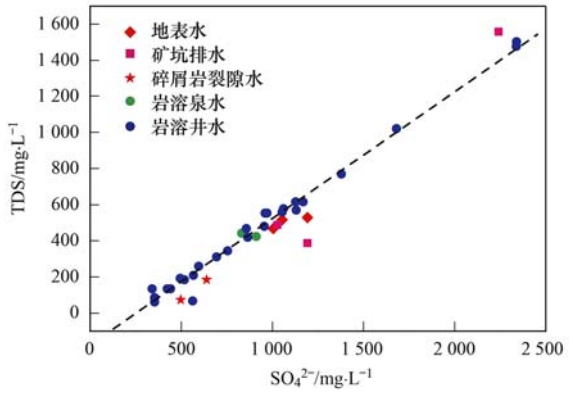

图 9　龙子祠岩溶地下水 TDS 与 SO_4^{2-} 的关系

Fig. 9　TDS vs. SO_4^{2-} for karst groundwater in the Longzici Spring catchment

溶地下水中 SO_4^{2-} 主要来自石膏溶解、煤矿酸性水和大气降水中的硫酸根[25].

3.3　岩溶地下水补给来源

$\delta^{34}S$-SO_4^{2-} 被广泛用于追踪水中硫酸盐的来源[26~28],氢氧同位素是研究地下水起源与演化的理想示踪剂,可利用地下水中的稳定氢氧同位素识别研究区地下水补给来源[29~31].

研究区 37 个水样 $\delta^{34}S$-SO_4^{2-} 值为 −10.05‰ ~ 26.96‰,均值为 12.34‰. 其中矿坑排水为最低,其值为 −10.05‰,滞留区岩溶水取样点 LS32 最高,其值为 26.96‰. 如图 10 所示,依据 $\delta^{34}S$-SO_4^{2-} 关系图可将岩溶地下水及其他类水分为 5 类,第 1 类为煤矿酸性水,第 2 类为受酸性煤矿排水与生活污水影响的地表水和煤矿排污水、第 3 类为受地表水或煤矿酸性水污染程度较高的岩溶地下水、碎屑岩裂隙水. 第 4 类受地表水或煤矿酸性水污染程度较低岩溶地下水. 第 5 类为未受煤矿酸性水影响的滞留区岩溶地下水,其 $\delta^{34}S$-SO_4^{2-} 值与石膏 $\delta^{34}S$-SO_4^{2-} 接近,说明其 SO_4^{2-} 来自

石膏的溶解. 如图 10,约 70% 岩溶地下水取样样品不同程度地受到煤矿酸性水的污染.

研究区地表水 $\delta^{18}O$ 值 −10.09‰ ~ −9.71‰,平均值 −9.86‰,δD 值 −64.1‰ ~ −82.1‰,平均值 −72.1‰. 岩溶地下水 $\delta^{18}O$ 值 −11.58‰ ~ −8.92‰,平均值 −10.01‰,δD 值 −68.3‰ ~ −74.5‰,平均值 −71.3‰. 大气降雨 $\delta^{18}O$ 值从 −11.12‰ ~ −2.7‰,平均值 −7.48‰,δD 值 −70.9‰ ~ −23.0‰,平均值 −48.6‰. 图 11 显示 δD-$\delta^{18}O$ 关系的地区降水线 $\delta D = 5.8\delta^{18}O - 4.8$,截距与斜率均小于全球大气降水线($\delta D = 8\delta^{18}O + 10$),表明该地区为内陆干旱型气候. 龙子祠岩溶地下水氢氧同位素组成近似平行位于大气降水线的右下方,表明大气降水为龙子祠岩溶水主要补给来源. 地表水氢氧同位素组成与径流区岩溶地下水相近,说明岩溶地下水同时也接受地表水的渗流补给.

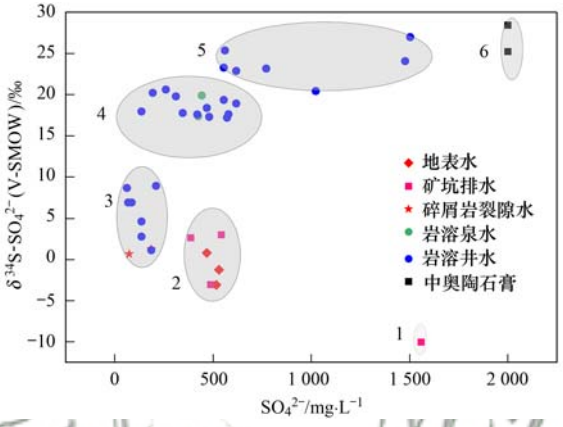

图 10 岩溶地下水 $\delta^{34}S$ 与 SO_4^{2-} 关系

Fig. 10 Relationships between $\delta^{34}S$ vs. SO_4^{2-} for karst groundwater

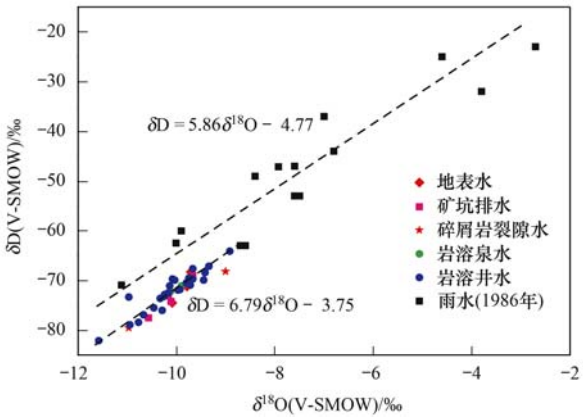

图 11 龙子祠岩溶地下水 δD-$\delta^{18}O$ 关系

Fig. 11 Relationships between δD vs. $\delta^{18}O$ for karst groundwater in the Longzici Spring catchment

3.4 岩溶地下水中 SO_4^{2-} 的来源

石膏溶解、煤系地层中 FeS_2 氧化和降水中 SO_4^{2-} 是岩溶地下水 SO_4^{2-} 补给主要来源. 降水中 SO_4^{2-} 对岩溶地下水影响较小可忽略. 假定岩溶水中 SO_4^{2-} 全部来源于 FeS_2 氧化和石膏溶解. 石膏中硫的 $\delta^{34}S$ 标准值为 28.00‰(石膏样品的平均值); FeS_2 中硫的标准值为 −10.05‰. 采用 ^{34}S 同位素分析 SO_4^{2-} 的来源. 通过质量平衡计算地下水、地表水中源于 FeS_2 氧化的 SO_4^{2-} 占水样中 SO_4^{2-} 总量的比例,如表 2 所示岩溶泉水和岩溶井水源于 FeS_2 氧化的 SO_4^{2-} 的比例在 1.68% ~ 70.64%. 其中区间在

表 2 水中源于 FeS_2 氧化的 SO_4^{2-} 占比/%

Table 2 Ratio of sulfate ions formed by pyrite oxidation in water/%

编号	水点类型	$\delta^{34}S$ /‰	取样年份	源于 FeS_2 氧化/%	编号	水点类型	$\delta^{34}S$ /‰	取样年份	源于 FeS_2 氧化/%
LS01	岩溶泉水	19.88	2013	21.34	LS21	岩溶井	19.78	2013	21.60
LS01	岩溶泉水	20.74	2019	19.09	LS21	岩溶井	22.33	2019	14.89
LS13	岩溶泉水	17.37	2013	27.94	LS22	岩溶井	17.60	2013	27.33
LS13	岩溶泉水	20.08	2019	20.82	LS22	岩溶井	22.63	2019	14.12
LS02	地表水	0.78	2013	71.54	LS23	岩溶井	25.35	2013	6.96
LS02	地表水	7.13	2019	54.84	LS23	岩溶井	27.36	2019	1.68
LS05	地表水	−3.11	2013	81.76	LS27	岩溶井	1.12	2013	70.64
LS05	地表水	−0.92	2019	76.01	LS27	岩溶井	4.64	2019	61.39
LS20	碎屑岩井	6.88	2013	55.51	LS28	岩溶井	8.92	2013	50.14
LS20	碎屑岩井	12.93	2019	39.61	LS28	岩溶井	14.43	2019	35.68
LS26	碎屑岩井	1.26	2013	70.28	LS29	岩溶井	18.38	2013	25.28
LS26	碎屑岩井	16.39	2019	30.51	LS29	岩溶井	19.97	2019	21.10
LS08	岩溶井	17.20	2013	28.38	LS30	岩溶井	19.35	2013	22.73
LS08	岩溶井	22.73	2019	13.84	LS30	岩溶井	11.68	2019	42.90
LS09	岩溶井	23.17	2013	12.69	LS31	岩溶井	17.31	2013	28.09
LS09	岩溶井	26.39	2019	4.23	LS31	岩溶井	20.52	2019	19.65
LS10	岩溶井	22.86	2013	13.51	LS33	岩溶井	23.28	2013	12.40
LS10	岩溶井	19.30	2019	22.86	LS33	岩溶井	20.84	2019	18.82
LS16	岩溶井	20.20	2013	20.50	LS34	岩溶井	4.61	2013	61.47
LS16	岩溶井	23.37	2019	12.17	LS34	岩溶井	5.53	2019	59.06
LS19	岩溶井	17.62	2013	27.28	LS36	岩溶井	17.93	2013	26.47
LS19	岩溶井	26.76	2019	3.27	LS36	岩溶井	18.38	2019	25.29

1.68%~28.38%的比例为80.5%,说明龙子祠岩溶地下水中的 SO_4^{2-} 主要来源于奥陶系石膏夹层的溶解.但是也有部分采煤区的 SO_4^{2-}(如 LS27)源于 FeS_2 氧化的比例较高,其原因是煤矿酸性水通过管道串层污染岩溶地下水.通过比较发现2019年比2013年水样中 SO_4^{2-} 源于 FeS_2 氧化的比例有所降低,主要因为2019年降雨量偏少,煤矿酸性水排水量减少,通过河流入渗、串层补给的量减少了.龙子祠泉水中 SO_4^{2-} 源于 FeS_2 氧化的比例为20.2%,与2004年(14.4%)比较,源于 FeS_2 氧化的比例有所升高.

3.5　反向地球化学反应路径模拟

3.5.1　径流路径上水化学特征

反应路径模拟是定量研究水文地球化学演化过程的重要手段之一[32].通过同位素质量传输、质量平衡反应模型,可计算出地下水从起点到终点间的反应路径[33~35].

依据岩溶地下水循环条件、Sr^{2+}/Ca^{2+}、$\delta^{34}S$ 和氢同位素等选择路径,① LS35 →LS28;② LS07 → LS08;③LS21 →LS01 环条件.这些取样点的水样主要离子浓度见表3.

表3　岩溶地下水样主要离子浓度/mg·L⁻¹

Table 3　Main ion concentrations in karst groundwater samples/mg·L⁻¹

路径	取样编号	温度/℃	pH	Ca^{2+} /mg·L⁻¹	Mg^{2+} /mg·L⁻¹	K^+ /mg·L⁻¹	Na^+ /mg·L⁻¹	Cl^- /mg·L⁻¹	SO_4^{2-} /mg·L⁻¹	HCO_3^- /mg·L⁻¹	NO_3^- /mg·L⁻¹	TDS /mg·L⁻¹
1	LS35	15.9	7.97	71.9	31.2	3.94	8.63	11.3	61.6	306	16.2	353
	LS28	15.3	7.86	103	40.5	1.32	19.6	20	209	269	34	567.5
2	LS07	15.6	7.72	127	35.4	1.17	9.64	7.66	260	265	4.02	595.5
	LS08	15.5	7.52	279	31.2	2.24	26.2	23	571	326	2.05	1 130
3	LS21	16.2	7.67	132	52.2	1.53	22	24.9	311	273	5.08	693.5
	LS01	16.1	8.03	154	62.3	1.48	16.8	16.5	443	256	6.31	831

3.5.2　饱和指数与可能矿物相的确定

利用 Phreeqc 计算饱和指数,从表4可以看出:方解石($CaCO_3$)、白云石[$CaMg(CO_3)_2$]的饱和指数均大于0,呈过饱和状态;石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)、硬石膏($CaSO_4$)和岩盐的饱和指数均小于0,呈溶解状态.依据分析结果,选择方解石、白云石和石膏等作为反应路径模拟的"可能矿物相".

3.5.3　Phreeqc 水化学模拟

应用 Phreeqc 软件计算出岩溶地下水中各种组分和矿物的饱和状态;通过同位素质量传输模型和物质平衡模型,来确定选择路径起点与终点之间矿物沉淀(溶解)的数量,结果见表5.可以看出,径流路径1和3得出:方解石的沉淀和二氧化碳气体溶解,石膏与氯化钠的溶解.径流路径2得出:方解石的沉淀和二氧化碳气体逸出,石膏与氯化钠的溶解.

表4　岩溶地下水中矿物饱和指数

Table 4　Mineral saturation index in karst groundwater

路径	矿物	$CaSO_4$	$CaCO_3$	CO_2	$CaMg(CO_3)_2$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	NaCl	KCl
1	LS35	-2.24	0.6	-2.48	1.35	-1.84	-8.58	-8.44
	LS28	-1.65	0.52	-2.44	1.14	-1.24	-7.99	-8.68
2	LS07	-1.47	0.46	-2.3	0.88	-1.07	-8.71	-9.15
	LS08	-0.95	0.59	-2.03	0.75	-0.54	-7.83	-8.42
3	LS21	-1.41	0.43	-2.24	0.97	-1.01	-7.85	-8.53
	LS01	-1.24	0.78	-2.64	1.69	-0.84	-8.16	-8.74

表5　反向水文地球化学模拟结果1)/mmol·L⁻¹

Table 5　Reverse hydrogeochemical simulation results/mmol·L⁻¹

矿物	路径1	路径2	路径3
$CaCO_3$	-1.73	-4.02	-0.05
$CaMg(CO_3)_2$	0.38	0.01	1.28
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	1.54	0.41	2.66
CO_2	0.26	-4.89	4.22
NaCl	0.23	0.03	0.55

1)正数表示溶解,负数表示沉淀

4　结论

(1)岩溶地下水滞留区水化学类型是 SO_4-Ca 与 SO_4-Ca·Mg 型,TDS 为960.5~2 340 mg·L⁻¹;补给区是 HCO_3-Ca·Mg 与 $HCO_3 \cdot SO_4$-Ca·Mg 型,TDS 为340.5~562 mg·L⁻¹;径流、排泄区是 $SO_4 \cdot HCO_3$-Ca·Mg·Na、$SO_4 \cdot HCO_3$-Ca 和 $SO_4 \cdot HCO_3$-Ca·Mg 型,TDS为494.0~1 168.5 mg·L⁻¹.龙子祠岩溶地下水主要为 $SO_4 \cdot HCO_3$-Ca 和 $SO_4 \cdot HCO_3$-Ca·Mg 型水,其中 SO_4^{2-} 为61.6~1 503 mg·L⁻¹,均值为481.4 mg·L⁻¹,所取岩溶地下水样品中 SO_4^{2-} 超标比

例为 70.3%.

(2)依据 $\delta^{34}S$-SO_4^{2-} 关系可将岩溶地下水及其他类水分为 5 类:第 1 类是煤矿酸性水;第 2 类是受酸性煤矿排水与生活污水影响的地表水和排污水;第 3 类是受地表水或煤矿酸性水污染程度较高的岩溶地下水、碎屑岩裂隙水;第 4 类是受地表水或煤矿酸性水污染程度较低的岩溶地下水;第 5 类是未受煤矿酸性水影响的滞留区岩溶地下水.

(3)利用同位素识别研究区地下水补给来源,约 70% 的岩溶地下水不同程度地受到煤矿酸性水的污染. 龙子祠泉水中 SO_4^{2-} 源于 FeS_2 氧化的比例为 20.2%,与 2004 年(14.4%)比较,源于 FeS_2 氧化的 SO_4^{2-} 所占比例有所升高.

(4)模拟路径的方解石和白云石的饱和指数大于 0,处于过饱和状态. 石膏的饱和指数均小于 0,处于溶解状态. 研究区路径水岩作用主要为白云石、岩盐和石膏的溶解与方解石沉淀(去白云石化作用).

参考文献:

[1] 沈照理, 王焰新. 水-岩相互作用研究的回顾与展望[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 2002, **27**(2): 127-133.
Shen Z L, Wang Y X. Review and outlook of water-rock interaction studies[J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 2002, **27**(2): 127-133.

[2] 王焰新, 马腾, 郭清海, 等. 地下水与环境变化研究[J]. 地学前缘, 2005, **12**(S1): 14-21.
Wang Y X, Ma T, Guo Q H, *et al*. Groundwater and environmental change[J]. Earth Science Frontiers, 2005, **12**(S1): 14-21.

[3] 袁道先. 中国岩溶地球化学研究的进展[J]. 水文地质工程地质, 1990, (5): 41-42.

[4] 唐金平, 张强, 胡漾, 等. 巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析[J]. 环境科学, 2019, **40**(10): 4543-4552.
Tang J P, Zhang Q, Hu Y, *et al*. Hydrochemical characteristics of karst groundwater in the mountains of Northern Bazhong City, China[J]. Environmental Science, 2019, **40**(10): 4543-4552.

[5] 王珺瑜, 王家乐, 靳孟贵. 济南泉域岩溶水水化学特征及其成因[J]. 地球科学, 2017, **42**(5): 821-831.
Wang J Y, Wang J L, Jin M G. Hydrochemical characteristics and formation causes of karst water in Jinan Spring catchment[J]. Earth Science, 2017, **42**(5): 821-831.

[6] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 等. 柳林泉域岩溶地下水区域演化规律及控制因素[J]. 环境科学, 2019, **40**(5): 2132-2142.
Huang Q B, Qin X Q, Liu P Y, *et al*. Regional evolution and control factors of karst groundwater in Liulin Spring catchment[J]. Environmental Science, 2019, **40**(5): 2132-2142.

[7] 沈蔚, 王建力, 王家录, 等. 贵州纳朵洞洞穴水水文地球化学变化特征及其环境意义[J]. 环境科学, 2015, **36**(12): 4455-4463.
Shen W, Wang J L, Wang J L, *et al*. Variation characteristics of cave water hydrogeochemistry in Naduo cave of Guizhou and its implications for environment research[J]. Environmental Science, 2015, **36**(12): 4455-4463.

[8] 李华, 文章, 谢先军, 等. 贵阳市三桥地区岩溶地下水水化学特征及其演化规律[J]. 地球科学, 2017, **42**(5): 804-812.
Li H, Wen Z, Xie X J, *et al*. Hydrochemical characteristics and evolution of karst groundwater in Sanqiao district of Guiyang City[J]. Earth Science, 2017, **42**(5): 804-812.

[9] 马燕华, 苏春利, 刘伟江, 等. 水化学和环境同位素在示踪枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4690-4699.
Ma Y H, Su C L, Liu W J, *et al*. Identification of sulfate sources in the groundwater system of Zaozhuang: evidences from isotopic and hydrochemical characteristics[J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4690-4699.

[10] Xiao Q, Jiang Y J, Shen L C, *et al*. Origin of calcium sulfate-type water in the Triassic carbonate thermal water system in Chongqing, China: a chemical and isotopic reconnaissance[J]. Applied Geochemistry, 2018, **89**: 49-58.

[11] 袁建飞, 邓国仕, 徐芬, 等. 毕节市北部岩溶地下水水化学特征及影响因素的多元统计分析[J]. 中国地质, 2016, **43**(4): 1446-1456.
Yuan J F, Deng G S, Xu F, *et al*. The multivariate statistical analysis of chemical characteristics and influencing factors of karst groundwater in the northern part of Bijie City, Guizhou Province[J]. Geology in China, 2016, **43**(4): 1446-1456.

[12] 周巾枚, 蒋忠诚, 徐光黎, 等. 崇左响水地区岩溶地下水主要离子特征及控制因素[J]. 环境科学, 2019, **40**(5): 2143-2151.
Zhou J M, Jiang Z C, Xu G L, *et al*. Major ionic characteristics and controlling factors of karst groundwater at Xiangshui, Chongzuo[J]. Environmental Science, 2019, **40**(5): 2143-2151.

[13] Busico G, Cuoco E, Kazakis N, *et al*. Multivariate statistical analysis to characterize/discriminate between anthropogenic and geogenic trace elements occurrence in the Campania Plain, Southern Italy[J]. Environmental Pollution, 2018, **234**: 260-269.

[14] 许绍倬, 王恒纯, 李勇, 等. 山西龙子祠泉岩溶水系统分析[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 1991, **16**(1): 19-33.
Xu S Z, Wang H C, Li Y, *et al*. The analysis of Longzici Spring karst-water system in Shanxi[J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 1991, **16**(1): 19-33.

[15] 叶海东. 龙子祠泉岩溶水流量衰减原因及防治对策[J]. 科技情报开发与经济, 2006, **16**(15): 148-149.
Ye H D. Study on the reasons of the flow reduction of the Longzici karst water and protecting measures[J]. Sci-Tech Information Development & Economy, 2006, **16**(15): 148-149.

[16] 高波. 龙子祠泉水化学组分成因及硫同位素分析[J]. 地下水, 2017, **39**(1): 15-17, 76.
Gao B. Analysis on sulfur isotopes and the water chemical composition of Longzici Spring[J]. Underground Water, 2017, **39**(1): 15-17, 76.

[17] 唐春雷, 梁永平, 王维泰, 等. 龙子祠泉域岩溶水水化学-同位素特征[J]. 桂林理工大学学报, 2017, **37**(1): 53-58.
Tang C L, Liang Y P, Wang W T, *et al*. Hydrogeochemical and isotopic characteristics of the karst groundwater systems in Longzici spring basin[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2017, **37**(1): 53-58.

[18] Fairchild I J, Tuckwell G W, Baker A, *et al*. Modelling of dripwater hydrology and hydrogeochemistry in a weakly karstified aquifer (Bath, UK): implications for climate change studies[J]. Journal of Hydrology, 2006, **321**(1-4): 213-231.

[19] Ma R, Wang Y X, Sun Z Y, *et al*. Geochemical evolution of

groundwater in carbonate aquifers in Taiyuan, Northern China [J]. Applied Geochemistry, 2011, **26**(5): 884-897.

[20] Musgrove M, Stern L A, Banner J L. Springwater geochemistry at Honey Creek State Natural Area, central Texas: implications for surface water and groundwater interaction in a karst aquifer [J]. Journal of Hydrology, 2010, **388**(1-2): 144-156.

[21] Moran-Ramírez J, Ramos-Leal J A, Mahlknecht J, *et al*. Modeling of groundwater processes in a karstic aquifer of Sierra Madre Oriental, Mexico[J]. Applied Geochemistry, 2018, **95**: 97-109.

[22] 孙平安，于奭，莫付珍，等. 不同地质背景下河流水化学特征及影响因素研究：以广西大溶江、灵渠流域为例[J]. 环境科学，2016，**37**(1)：123-131.
Sun P A, Yu S, Mo F Z, *et al*. Hydrochemical characteristics and influencing factors in different geological background: a case study in Darongjiang and Lingqu basin, Guangxi, China[J]. Environmental Science, 2016, **37**(1): 123-131.

[23] Keul N, Langer G, Thoms S, *et al*. Exploring foraminiferal Sr/Ca as a new carbonate system proxy [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, **202**: 374-386.

[24] Yokota Y, Tanaka C, Kurosawa S, *et al*. Effects of Ca/Sr ratio control on optical and scintillation properties of Eu-doped Li(Ca, Sr)AlF_6 single crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2018, **490**: 71-76.

[25] 张海潇，郭照冰，陈善莉，等. 南京北郊冬夏季大气$PM_{2.5}$中碳质组分浓度及同位素组成研究[J]. 环境科学学报，2018，**38**(9)：3424-3429.
Zhang H X, Guo Z B, Chen S L, *et al*. Concentration and isotopic composition of carbonaceous components in $PM_{2.5}$ during winter and summer in the northern suburb of Nanjing[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(9): 3424-3429.

[26] 牛新生，刘喜方，陈文西. 西藏北羌塘盆地多格错仁地区盐泉水化学特征及其物质来源[J]. 地质学报，2014，**88**(6)：1003-1010.
Niu X S, Liu X F, Chen W X, *et al*. Hydrochemical characteristic and origin for salt springs water in Dogai Coring area of North Qiangtang basin, Tibet[J]. Acta Geologica Sinica, 2014, **88**(6): 1003-1010.

[27] Temovski M, Futó I, Túri M, *et al*. Sulfur and oxygen isotopes in the gypsum deposits of the Provalata sulfuric acid cave (Macedonia)[J]. Geomorphology, 2018, **315**: 80-90.

[28] Sim M S, Sessions A L, Orphan V J, *et al*. Precise determination of equilibrium sulfur isotope effects during volatilization and deprotonation of dissolved H_2S[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, **248**: 242-251.

[29] Schiavo M A, Hauser S, Povinec P P. Stable isotopes of water as a tool to study groundwater-seawater interactions in coastal south-eastern Sicily[J]. Journal of Hydrology, 2009, **364**(1-2): 40-49.

[30] Kanduč T, Mori N, Kocman D, *et al*. Hydrogeochemistry of Alpine springs from North Slovenia: insights from stable isotopes [J]. Chemical Geology, 2012, **300-301**: 40-54.

[31] Lingle D A, Kehew A E, Krishnamurthy R V. Use of nitrogen isotopes and other geochemical tools to evaluate the source of ammonium in a confined glacial drift aquifer, Ottawa County, Michigan, USA[J]. Applied Geochemistry, 2017, **78**: 334-342.

[32] Plummer L N, Busby J F, Lee R W, *et al*. Geochemical modeling of the Madison aquifer in parts of Montana, Wyoming, and South Dakota[J]. Water Resources Research, 1990, **26**(9): 1981-2014.

[33] Petalas C, Lambrakis N. Simulation of intense salinization phenomena in coastal aquifers-the case of the coastal aquifers of Thrace[J]. Journal of Hydrology, 2006, **324**(1-4): 51-64.

[34] Cánovas C R, Olías M, Macias F, *et al*. Water acidification trends in a reservoir of the Iberian Pyrite Belt (SW Spain)[J]. Science of the Total Environment, 2016, **541**: 400-411.

[35] 苏小四，林学钰，董维红，等. 反向地球化学模拟技术在地下水^{14}C年龄校正中应用的进展与思考[J]. 吉林大学学报(地球科学版)，2007，**37**(2)：271-277.
Su X S, Lin X Y, Dong W H, *et al*. Application of inverse geochemical modeling in the correction of groundwater ^{14}C dating: advances and thoughts[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2007, **37**(2): 271-277.

HUANJING K0EXUE Vol. 41 No. 5
Environmental Science (monthly) May 15, 2020

CONTENTS

Comparison of Three Receptor Models for Source Apportionment of $PM_{2.5}$ in Shanghai: Using Hourly Resolved $PM_{2.5}$ Chemical Composition Data ····· ZHOU Min (1997)
Impact of Differents in the Concentrations of Ozone on the Chemical Composition of Single Particles ····· WU Meng-xi, CHENG Chun-lei, HUANG Bo, *et al.* (2006)
Influence of Secondary Organic Coating on Hygroscopicity of a Sodium Chloride Core: Based on Mircro-scale Single Particle Analysis ····· ZHANG Shu-jia, XU Liang, GUO Xin-mei, *et al.* (2017)
Comparative Analysis of Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosol Components in the Atmosphere Between Urban and Suburban Areas ····· LI Xin-yue, ZHANG Kai-shan, DENG Lin-li, *et al.* (2026)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Elements Bonded with $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Linyi ····· LU Ping, ZHAO Xue-yan, YIN Bao-hui, *et al.* (2036)
Characteristics and Sources of Microbial Aerosols in Urban and Mountainous Areas in Autumn and Winter in Xi'an, China ····· XIE Wen-wen, LU Rui, MU Fei-fei, *et al.* (2044)
Pollution Characteristics of Cooking Fumes, Particulates, and Non-methane Hydrocarbons in the Exhaust of Typical Beijing Restaurants ····· HE Wan-qing, WANG Tian-yi, SHAO Xia, *et al.* (2050)
$PM_{2.5}$ Concentration Influencing Factors in China Based on the Random Forest Model ····· XIA Xiao-sheng, CHEN Jing-jing, WANG Jia-jia, *et al.* (2057)
Spatio-temporal Variation of $PM_{2.5}$ Related Relationships in China from the Perspective of Air Pollution Regional Linkage Control and Prevention ····· YANG Wen-tao, HUANG Hui-kun, WEI Dong-sheng, *et al.* (2066)
Characteristics of Spatial and Temporal Evolution and Investigation of Air Pollution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area Based on Ground-Space Observation Data ····· WANG Yao-ting, LIANG Jia-cheng, ZHENG Zuo-fang, *et al.* (2075)
Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Ground Karst Water Systems in the Longzici Spring Catchment ····· TANG Chun-lei, ZHENG Xiu-qing, LIANG Yong-ping (2087)
Tempo-spatial and Retention Analysis of Total Phosphorus in the Three Gorges Reservoir ····· TANG Xiao-ya, TONG Si-chen, HUANG Guo-xian, *et al.* (2096)
Vertical Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Chlorophyll a in Typical Tributaries During the Impoundment Period of the Three Gorges Reservoir ····· YANG Fan, JI Dao-bin, WANG Li-jing, *et al.* (2107)
Spatial-temporal Distribution of Nutrients in Hanfeng Lake After Official Operation ····· FU Shi, NI Jiu-pai, HE Bing-hui, *et al.* (2116)
Spatio-temporal Variations in the Characteristics of Water Eutrophication and Sediment Pollution in Baiyangdian Lake ····· LIU Xin, SHI Bin, MENG Jing, *et al.* (2127)
Spatial-temporal Distribution of Suspended Solids and Its Sedimentation Flux and Nutrients Effects in Xin'anjiang Reservoir, China ····· SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, *et al.* (2137)
Bioavailability Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lake Gaoyou, Lake Nansi, and Lake Dongping Under Different Hydrological Scenarios ····· ZHANG Liu-qing, SHI Yu, LI Yuan-peng, *et al.* (2149)
Succession Characteristics of Algae Functional Groups and Water Quality Assessment in a Drinking Water Reservoir ····· LI Yan-qing, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, *et al.* (2158)
Effect of Artificial Mixing on Temporal and Spatial Succession of Algae Community Structure in Jinpen Reservoir ····· WANG Chen-xu, HUANG Ting-lin, LI Nan, *et al.* (2166)
Spatial Distribution Characteristics and Driving Factors of Aerobic Denitrification Bacterial Community Structure from Baiyangdian Lake in Xiong'an New Area During the Winter Freezing Period ····· ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUE Ge-cheng, *et al.* (2177)
Spatial and Temporal Succession Characteristics of Aerobic Anoxygenic Photosynthesis Bacteria in a Stratified Reservoir ····· ZHANG Hai-han, WANG Yan, HUANG Ting-lin, *et al.* (2188)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Dynamics to Different Hydrological Scenarios in the Two Largest Freshwater Lakes Connected to the Yangtze River ····· GUO Yan-ni, LI Yuan-peng, SHI Yu, *et al.* (2198)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Northern-Side River of the Qinling Mountains in Summer ····· LIN Zi-shen, HUANG Ting-lin, YANG Shang-ye, *et al.* (2210)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Tributary Waters of the Lower Reaches of the Yangtze River, China ····· JIA Tian-qi, LEI Rong-rong, WU Xiao-lin, *et al.* (2221)
Temporal and Spatial Occurrence of NSAIDs in Taihu Lake and Relevant Risk Assessment ····· LIAN Jie, LI Yi-fei, WANG Xiao-xuan, *et al.* (2229)
Occurrence and Ecological Risk of Eight Typical PhACs in Surface Water and Its Impact on *Daphnia magna* ····· XU Xin-lei, LIU Jian-chao, LU Guang-hua (2239)
Distribution Characteristics and Migration Rules of Pollutants in Sediments of Reservoirs with *Eucalyptus* Plantation, Southern China ····· ZHU Ya, LI Yi-ping, LUO Fan, *et al.* (2247)
Mechanism of Urban Black Odorous Water Based on Continuous Monitoring: A Case Study of the Erkeng Stream in Nanning ····· LI Yong-xin, WANG Wei, HE Mei, *et al.* (2257)
Relationship Between Source-Sink Landscape Pattern and Antibiotics in Surface Water in Peri-urban Watershed ····· LI Min, TANG Jian-feng, CHEN Li-ding, *et al.* (2264)
Molecular Chemo-diversity of the Dissolved Organic Matter Occurring in Urban Stormwater Runoff ····· NIE Yun-han, CHEN Hao, LI Lei, *et al.* (2272)
Regulating Effect and Mechanism of Calcite/Chlorapatite Mixture Addition on Transformation and Transport of Phosphorus in Sediments ····· BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (2281)
Stability of Ferrihydrite and Goethite Nanoparticles Under Different Environmental Conditions ····· WANG Zhi-qiao, MA Jie, CHEN Ya-li, *et al.* (2292)
Sunflower-Straw-Derived Biochar-Enhanced Fe(Ⅲ)/$S_2O_8^-$ System for Degradation of Benzoic Acid ····· SUN Peng, ZHANG Kai-kai, ZHANG Yu, *et al.* (2301)
Non-activated Peroxymonosulfate-Induced Degradation of Sulfasalazine: Kinetics and Mechanism Investigations ····· DING Xi, ZHANG Xue-wei, ZHOU Run-sheng, *et al.* (2310)
Pollution Characteristics and Removal Effects of Antibiotics in Wastewater from Large-Scale Pig Farms in Guizhou ····· YANG Zhao, LI Jiang, XIANG Fu-liang, *et al.* (2320)
Nitrogen Removal in Low-C/N Rural Sewage Treatment by Anoxic/Oxic Biofilter Packed with New Types of Fillers ····· ZHAO Yuan-zhe, YANG Yong-zhe, WANG Hai-yan, *et al.* (2329)
Nitrogen Removal Performance and Nitrogen/Carbon Balance of Oligotrophic Aerobic Denitrifiers ····· WEN Gang, WANG Tong, HUANG Ting-lin, *et al.* (2339)
Bacterial Community Shifts and Nitrogen Removal Characteristics for a SNAD Process Treating Anaerobic Digester Liquor of Swine Wastewater (ADLSW) in a Continuous-Flow Biofilm Reactor (CFBR) ····· QIN Jia-wei, XIN Xin, LU Hang, *et al.* (2349)
Characteristics of ANAMMOX Granular Sludge and Differences in Microbial Community Structure Under Different Culture Conditions ····· JIANG Ying, GUO Meng-lei, XIE Jun-xiang, *et al.* (2358)
Start-up of an Integrated Process of Denitrifying Phosphorus Removal Coupled with Partial Nitritation and Anaerobic Ammonium Oxidation ····· CHEN Ya, YIN Wen, ZHANG Xing-xing, *et al.* (2367)
Construction and Application of an Evaluation System for Soil Environmental Carrying Capacity ····· LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, *et al.* (2373)
Synthesis of Magnetic Biochar and Its Application in the Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soils ····· WANG Jun-nan, CHENG Shan-shan, ZHAN Wen-hao, *et al.* (2381)
Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soil by EGTA Washing Enhanced with Reduction Solubilization ····· ZHANG Jin-yong, ZHU Yu-ting, WANG Ming-xin, *et al.* (2390)
Toxicity of Chromium to Root Growth of Barley as Affected by Chromium Speciation and Soil Properties ····· FU Ping-nan, GONG Xiao-fei, LUO Li-yun, *et al.* (2398)
Effect of Fertilizer Reduction and Biochar Application on Soil Nitrogen Loss in Purple Upland ····· WANG Shu, WANG Zi-fang, LONG Yi, *et al.* (2406)
Relationship Between the Composition of Soil Aggregates and the Distribution of Organic Carbon Under Long-Term Abandoned Restoration ····· WANG Xing, ZHONG Ze-kun, ZHANG Xin-yi, *et al.* (2416)
Effects of Biochar Application on Soil Microbial Nutrient Limitations and Carbon Use Efficiency in Lou Soil ····· WANG Qiang, GENG Zeng-chao, XU Chen-yang, *et al.* (2425)
N_2O Emissions from Tea Plantations with Sorghum Intercropping and Application of Big Urea Pills ····· ZHANG Ke-bin, LIU Xin-liang, KANG Man, *et al.* (2434)
Effects of Different Forest Vegetation Types on Soil Nitrogen-Related Microbial Communities and Functions in Jinyun Mountain ····· WANG Ying-yan, WANG Fu-hua, LUO Dong-hai, *et al.* (2445)
Nitrous Oxide Emission and Denitrifying Bacterial Communities as Affected by Drip Irrigation with Saline Water in Cotton Fields ····· GUO Hui-nan, MA Li-juan, HUANG Zhi-jie, *et al.* (2455)
Effect of Organic Matter Promotion on Nitrogen-Cycling Genes and Functional Microorganisms in Acidic Red Soils ····· CHU Cheng, WU Zhao-yue, HUANG Qian-ru, *et al.* (2468)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Fungi Diversity in the Transition Zone of Moso Bamboo and Broadleaf Forest ····· WANG Nan, PAN Xiao-cheng, WANG Chuan-kuan, *et al.* (2476)
Differences Between DNA- and RNA-Based Bacterial Communities in Marine Sediments ····· LI Ming-yue, YANG Yu-hong, MI Tie-zhu, *et al.* (2485)
Spatial Patterns and Spatial Autocorrelations of Wetland Changes in China During 2003-2013 ····· ZHOU Ting, MA Jiao-jiao, XU Song-jun (2496)